Über
die Reduktion des Dimethylpyrons.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen Philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Mai 1914 von

Wolfgang Gruber

aus München.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

Über
die Reduktion des Dimethylpyrons.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen Philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Mai 1914 von

Wolfgang Gruber
aus München.

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der K. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Exzellenz Geheimrat Ritter von Baeyer, auf dessen Veranlassung diese Arbeit entstand, sage ich für die stets freundliche und lehrreiche Leitung meinen aufrichtigen Dank.

Auch dem Herrn Privatdozenten Dr. J. Piccard danke ich bestens für die freundliche Hilfe.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7

Theoretischer Teil:

1. Violettes Farbsalz. Konstitution und Farbe 10
2. Oxydativer Abbau des violetten Farbstoffes 17

Experimenteller Teil:

1. Violettes Perchlorat 19
2. Leukokörper 22
3. Violettes Sulfat 25
4. Dehydroverbindung 26
5. Keton vom Schmelzpunkt 141 und Derivate 26
6. Keton vom Schmelzpunkt 92—94 und Derivate 31
7. Keton vom Schmelzpunkt 214 und Derivate 33
8. Säure vom Schmelzpunkt 111 und Derivate 35
9. Lacton 45
10. Säure vom Schmelzpunkt 187 45
11. Reduktionsversuche mit anderen Pyronderivaten 48
12. Übersichtstabelle 49

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552317_0057

Einleitung.

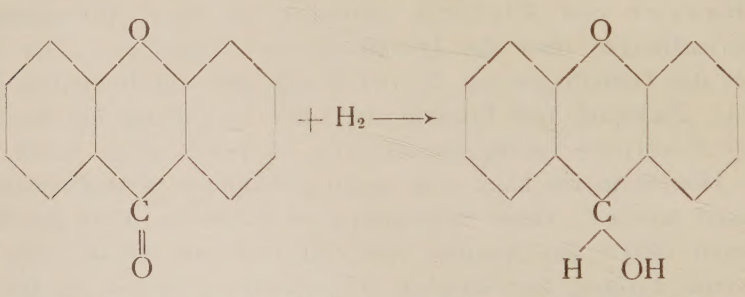
Baeyer und Piccard schreiben in ihrer Abhandlung[1]) „Untersuchungen über das Dimethylpyron“ folgendes: „Der Entdecker des Dimethylpyrons, Feist,[2]) sagt über die Reduktion desselben: ‚Zinkstaub und Eisessig sind ohne Einwirkung auf die Substanz‘. Collie[3]) verallgemeinert dies 14 Jahre später durch den Satz: ‚Dimethylpyron kann nicht durch gewöhnliche Reduktionsmittel reduziert werden‘. Diese Behauptung ist auffallend, da in der Zwischenzeit 1893[4]) das Xanthon mit Zinkstaub und Alkali, 1895 mit Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure[5]) reduziert worden ist. In der Tat beruht sie auch auf einem Irrtum, da Dimethylpyron in Eisessiglösung auf Zusatz von etwas Salzsäure durch Zinkstaub sehr leicht reduziert wird, wie man an dem Auftreten einer violetten Färbung erkennen kann. Collies Versehen läfst sich dadurch entschuldigen, dafs diese violette Farbe nur bei gewissen Verhältnissen der in Anwendung kommenden Substanzen in Erscheinung tritt. Sehr auffallend ist dabei, dafs Magnesiumpulver sich hiebei ganz anders verhält als Zinkstaub, indem ersteres Violettfärbung unter allen Umständen hervorruft, wenn man es in eine angesäuerte Lösung des Dimethylpyrons einträgt, und zwar in so intensiver Weise, dafs man diese Reaktion zum Nachweis minimaler Mengen von Dimethylpyron verwenden kann. Was die Natur dieser violetten Substanz betrifft,

1) A. 384, 208 (1911).
2) A. 257, 273 (1890).
3) Journ. chem. Soc. 85, 973 (1904).
4) R. Meyer und Saul, B. 26, 1276 (1893).
5) Konstanecki und Burgenjanz, B. 28, 2310 (1895).

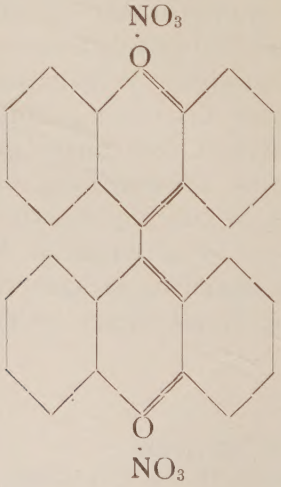
so ist sie wahrscheinlich ein pinakonähnliches Gebilde, wie das von Werner[6]) durch Reduktion des Xanthons hergestellte Zwischenprodukt zwischen Xanthon und Dixanthylen (besser Dixanthen). Wir haben auch ein kristallisiertes Perchlorat dieser violetten Substanz dargestellt und analysiert. Da die erhaltenen Resultate aber keine einfache Deutung zuliefsen und die Ausbeute an kristallisierter Substanz eine minimale war, haben wir es vorgezogen, vorläufig die direkte Reduktion zurückzustellen."

Die Aufklärung besagter Farbenreaktion wurde nun zum Gegenstand einer experimentellen Untersuchung gemacht, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet werden soll.

Den einzigen Anhaltspunkt für die Aufklärung der Natur des violetten Reduktionsproduktes boten die bereits erwähnten Reduktionen des Xanthons, einerseits zu Xanthydrol,

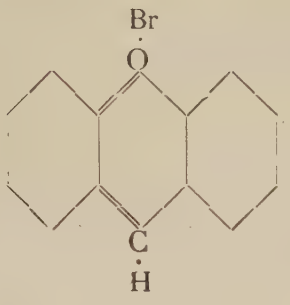


andererseits zu dem roten Zwischenprodukt zwischen Xanthon und Dixanthen, dessen Nitrat folgende Struktur hat:



6) B. 34, 3307 (1902).

Ersteres löst sich in Mineralsäuren mit intensiv gelber Farbe unter Bildung von Xanthoxoniumsalzen; dem Bromid kommt folgende Formel zu:



Die eingehenderen Untersuchungen über das violette Farbsalz ergaben jedoch, dafs es weder dem Xanthydrol, noch dem Werner schen Zwischenprodukt entspricht.

Theoretischer Teil.

Wenn man eine Lösung des Dimethylpyrons in Eisessig mit Magnesiumpulver versetzt, tritt die bereits erwähnte intensive violette Färbung auf, welche nach Zusatz einer gröfseren Menge Magnesiumpulver wieder verschwindet. Hiebei nimmt die Flüssigkeit eine graugrüne Färbung an. Wird die Eisessiglösung stark mit Wasser verdünnt, so fällt ein gelber Körper neben einer grofsen Menge eines farblosen, hochmolekularen Produktes — 80% des angewendeten Dimethylpyrons — aus. Dieses Nebenprodukt hat die Zusammensetzung $(C_7H_9O_2)_x$ oder $(C_7H_{10}O_2)_x$, wurde aber nicht genauer untersucht. Durch Umkristallisation des Reduktionsproduktes aus Äthylalkohl wird die gelbe Substanz in quadratischen Blättchen erhalten.

Die auffallendste Reaktion dieses Körpers ist seine Oxydationsfähigkeit in saurer Lösung. Die Eisessiglösung oder die Lösung in Aceton + Überchlorsäure absorbiert mit verblüffender Geschwindigkeit Luftsauerstoff unter momentaner Violettfärbung, wobei das Acetat bzw. Perchlorat entsteht.

Den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen nach besitzt dieses gelbe Reduktionsprodukt die Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_2$.

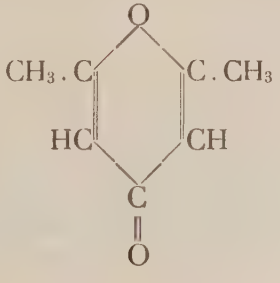
Das eben erwähnte violette Perchlorat kann auch direkt aus Dimethylpyron erhalten werden. Zu diesem Zweck wird durch die mit Magnesiumpulver reduzierte Dimethylpyron-Eisessiglösung ein kräftiger Luftstrom geblasen und die tief violette Flüssigkeit mit einer Lösung von Natriumperchlorat in Überchlorsäure versetzt. Beim Abkühlen auf -15^0 scheidet sich das Perchlorat in feinen schwarzvioletten Nadeln vollständig ab und mufs für die Analyse noch besonders gereinigt werden. Es hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_2 . HClO_4$.

Durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit kann aus dem violetten Farbsalz der oben beschriebene gelbe Körper wieder erhalten werden.

Weitere vorsichtige Oxydation des Perchlorats führt zu einer farblosen Verbindung, die zwar nicht isoliert werden konnte, deren Oxydationsstufe aber durch Titration mit Brom einwandfrei festgestellt ist. Es entspricht ihr die Formel $C_{14}H_{14}O_2 \pm (H_2O)_x$. Auf Zusatz von Zinnchlorür kehrt die Farbe über Blauviolett nach Gelb zurück, ein sicheres Zeichen, dafs der Molekülverband nicht gesprengt wurde. Es ist also auch hier, wie bei vielen anderen Farbstoffen die Fähigkeit vorhanden, einerseits durch Reduktion in eine Leukoverbindung überzugehen, andererseits durch Oxydation eine ebenfalls farbschwache Dehydroverbindung zu bilden, wie es folgendem Schema entspricht:

Dehydroverbindung	$C_{14}H_{14}O_2 \pm (H_2O)_x$
↑ Oxyd	
Farbstoff	$C_{14}H_{16}O_2 . HClO_4$
↓ Redukt.	
Leukoverbindung	$C_{14}H_{18}O_2$

Wie aus den obigen Formeln hervorgeht, handelt es sich bei den drei Verbindungen um Substanzen, deren Moleküle aus je zwei Molekülen Dimethylpyron aufgebaut sind. Das wichtigste Konstitutionsproblem war demnach natürlich die Frage, wie die Verknüpfung der Dimethylpyronreste zu denken ist, da in den drei Fällen gegenüber dem Dimethylpyron ein Verschwinden je eines Atoms Sauerstoff aus dem Molekül des letzteren zu konstatieren ist. Es wäre wesentlich gewesen zu ermitteln, welches von den zwei verschiedenartigen Sauerstoffatomen des Dimethylpyrons — der Brückensauerstoff oder der Ketosauerstoff — bei der



Reduktion entfernt wird. Die Lösung dieser scheinbar einfachen Frage bot überraschenderweise merkwürdige Schwierigkeiten, da es unmöglich war, den Sauerstoff einwandfrei nachzuweisen.

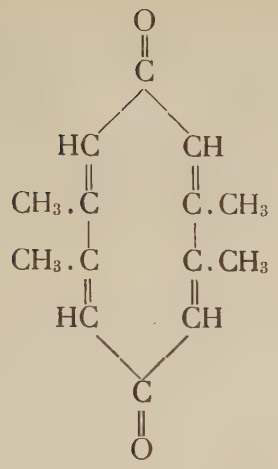
Dem Sauerstoff der obigen Umwandlungsprodukte fehlen nämlich die sämtlichen Kennzeichen des Ketonsauerstoffes. Die Leukoverbindung reagiert weder mit Semicarbazid und Phenylhydrazin, noch bildet sie Kaliumverbindungen aus der Klasse der Metallketyle.[7] [8]) Aus diesem negativen Resultat der Prüfung auf Carbonylsauerstoff könnte man ohne weiteres den Schluſs ziehen, daſs der vorhandene Sauerstoff als Brückensauerstoff vorliegt. Indessen verliert dieser einfache Schluſs doch auch einigermaſsen an absoluter Beweiskraft dadurch, daſs in vorliegenden Produkten der vorhandene Sauerstoff im Vergleich zum Brückensauerstoff des Dimethylpyrons in seinen Eigenschaften wesentlich modifiziert ist. Während nämlich die Pyrone im allgemeinen durch Alkalilauge leicht gespalten werden, erwies sich die Leukoverbindung auch gegen konzentrierte Natronlauge vollständig beständig. Auch der Versuch, den als Brückensauerstoff gedachten Sauerstoff durch einen Brückenstickstoff zu ersetzen, der bei verschiedenen Pyronderivaten leicht gelingt, schlug fehl. Dem letzteren negativen Resultat kommt allerdings wenig positive Bedeutung zu, da man bereits verschiedene Pyronderivate kennt, bei denen die Überführung in ein Pyridinderivat nicht auszuführen ist, unter anderem beim Dimethylpyron selbst.

Ein weiterer Grund dafür, die Annahme abzulehnen, daſs bei der Reduktion des Dimethylpyrons der Brückensauerstoff verschwindet, ist ferner darin zu sehen, daſs eine irgendwie plausible Formulierung des Reaktionsproduktes in diesem Fall kaum möglich erscheint; denn eine Formulierung wie etwa die folgende:

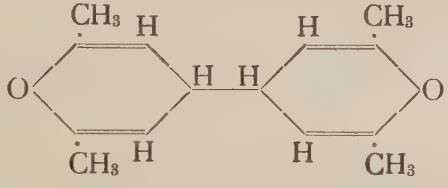
---

7) Schlenk und Thal.

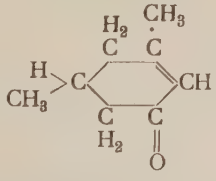
8) Die sekundäre Verwandlung des Ketonsauerstoffes in alkoholische Hydroxylgruppen ist ausgeschlossen, da sich die Xylollösung des Leukokörpers gegen metallisches Natrium auch beim Kochen absolut indifferent verhält.



ist natürlich von vornherein von der Hand zu weisen. Hält man auf Grund dieser Betrachtung daran fest, dafs bei der Reduktion der Carbonylsauerstoff eliminiert wird, so ergibt sich als einfachste weitere Forderung, dafs die Kondensation der beiden das Molekül bildenden Hälften an der Stelle der früher vorhandenen Carbonylgruppen eintreten wird, was für die Leukoverbindung zu folgender zum mindesten plausiblen Formulierung[9]) führt:



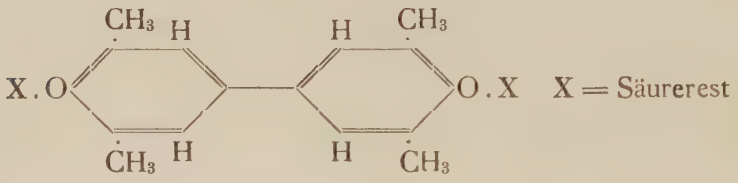
9) Man könnte vielleicht an die Möglichkeit denken, dafs analog der Bildung des Knövenagelschen Ketons



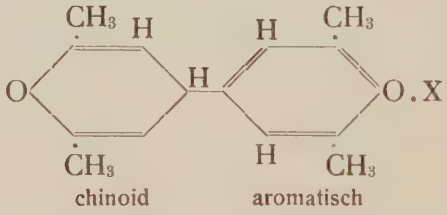
aus Äthyliden-bis-acetessigester (A. 281, 111) auch im vorliegenden Fall eine weitgehende Veränderung des Pyronringes und Umlagerung in ein dem Knövenagelschen entsprechendes Diketon vorliegt. Da jedoch, wie später gezeigt werden soll, auch beim Pyron selbst bei der Reduktion Violettfärbung eintritt, in diesem Fall also eine solche Ringveränderung gar nicht stattfinden kann, ist einer derartigen Spekulation der Boden entzogen.

Eine derartige Verschmelzung zweier Dimethylpyronmoleküle ist um so wahrscheinlicher, als die Reduktion beim Xanthon an den entsprechenden Stellen einsetzt, wie das Xanthydrol und das Wernersche Zwischenprodukt zwischen Xanthon und Dixanthen zeigen.

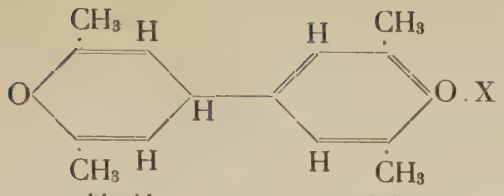
Legt man den theoretischen Betrachtungen also für die Leukoverbindung die oben aufgestellte Formel zu Grunde, so ergibt sich für das Dehydroprodukt naturgemäfs die folgende Struktur:



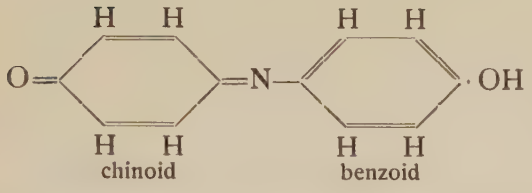
während für den im Oxydationsgrade zwischen der Leukoverbindung und der Dehydroverbindung stehenden Farbstoff diese Struktur anzunehmen ist:



Der wichtigste Prüfstein für die Richtigkeit der aufgestellten Formulierung ist naturgemäfs die Frage, ob diese Formeln einerseits die starke Färbung der im Oxydationsgrad zwischen dem Leukokörper und der Dehydroverbindung stehenden Substanz und andererseits die Farblosigkeit bzw. die geringe Farbtiefe der Leuko- und Dehydroverbindungen zu erklären vermögen. Tatsächlich stehen die aufgestellten Formulierungen in dieser Beziehung in bester Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie; denn in den violetten Farbsalzen liegen nach der oben angenommenen Struktur Verbindungen vor, die zur Klasse der „inneren Chinhydrone“ gehören, eine Körperklasse, welche für die Chemie der Farbstoffe von grofser Bedeutung ist. Das zeigt am besten eine Gegenüberstellung der Formeln des Farbstoffes mit derjenigen des Bittermandelölgrüns oder des Indophenols.



violettes Farbsalz



Indophenol

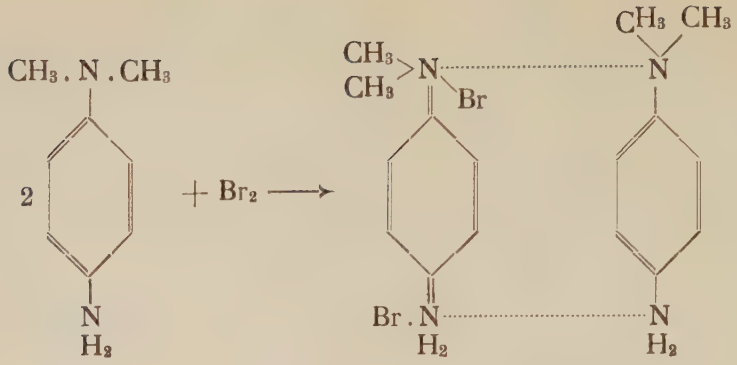
Wie man ohne weiteres sieht, setzt sich der violette Farbstoff zusammen aus zwei Molekülhälften, von denen die eine gewissermafsen aromatische, die andere chinoide Struktur besitzt.

Bei der Dehydroverbindung, wie bei dem Leukokörper fehlt eine solche intramolekulare Konjunktion verschiedenartiger Molekülhälften, damit auch die Farbe (bei der Dehydroverbindung) bzw. Farbtiefe und Intensität (bei der Leukoverbindung).

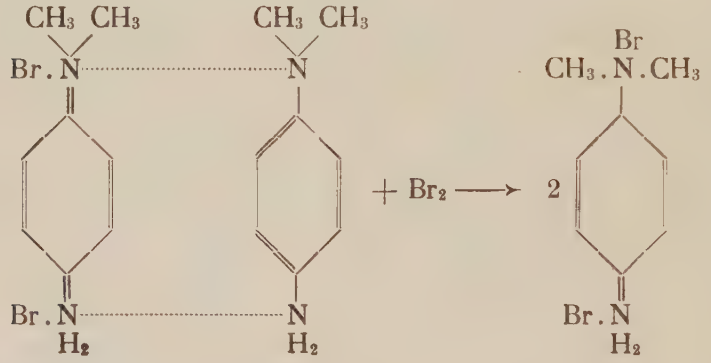
Besonders deutlich kommt die Analogie zwischen dem violetten Farbstoff und den Chinhydronen zur Erscheinung bei der Gegenüberstellung des genetischen Zusammenhanges zwischen der Leukoverbindung, dem Farbstoff und seinem Dehydroprodukt einerseits und den Phenylendiaminen [10]) und seinen Oxydationsprodukten andererseits. Versetzt man z. B. die Lösung von Dimethylpara-phenylendiamin vorsichtig mit Bromwasser, so ist Folgendes zu beobachten: die zunächst farblose Lösung des genannten Diamins wird auf Zusatz von Brom intensiv rot (Bildung des Wursterschen Rotes); die Rotfärbung erreicht bei fortgesetztem Zusatz von Brom ihr Maximum, sobald ein Molekül Brom (berechnet auf ein Doppelmolekül von der Base) zugegeben ist. Fährt man mit dem Bromzusatz fort, so tritt wieder Aufhellung der Färbung ein und nach Zugabe eines zweiten Moleküls Brom ist die rote Färbung verschwunden. Die Erklärung für diese Erscheinung ist einfach die, dafs der Zusatz des ersten Moleküls Brom das Di-methylpara-phenylendiamin in das merichinoide Imoniumsalz überführt:

---

10) Willstätter und Piccard.



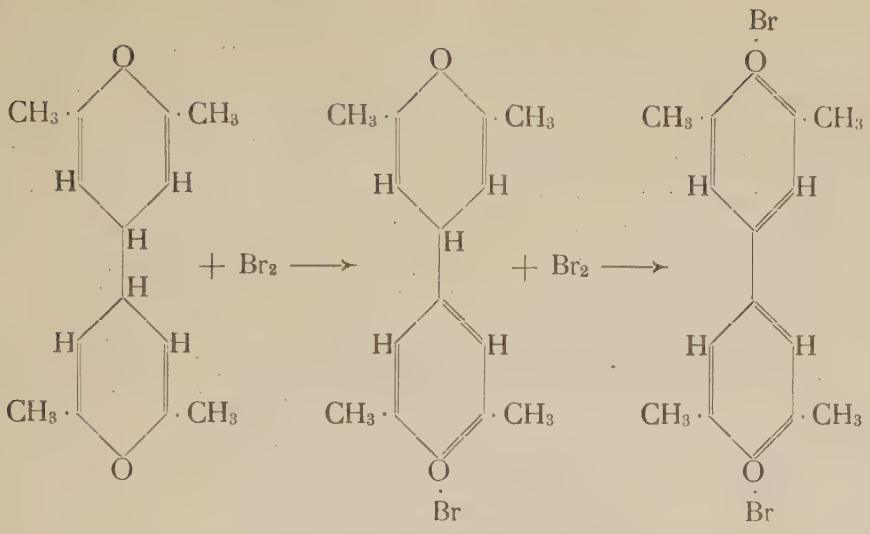
Durch den Zusatz des zweiten Moleküls Brom wird die Oxydation dieses Chinhydronsalzes in das vollständig chinoide Dimethylchinon-diimoniumbromid bewirkt.



Der Übergang des Teilchinoidensalzes in ein vollkommen chinoides Produkt, ist also von einer wesentlichen Farbaufhellung begleitet.[11]) Versetzt man in gleicher Weise die Lösung unserer Leukobase vorsichtig mit Bromlösung, so tritt ebenfalls die intensive Färbung des Farbstoffes am stärksten auf, sobald ein Molekül Brom zugefügt ist (Bildung des oben formulierten „inneren Chinhydrons"). Der weitere Bromzusatz hat zur Folge, dafs die Färbung an Intensität wieder abnimmt und nach Zusatz des zweiten Moleküls Brom vollständig verschwindt. (Bildung des Dehydroproduktes.)

---

11) Ganz ähnliche Beziehungen weisen auch das Indigo und Indanthren auf.



Wenn nach alldem die oben gegebenen Formulierungen der drei Verbindungen sachlich zweifellos begründet erscheinen müssen, so schien eine weitere Erhärtung der Richtigkeit dieser Formeln doch immer noch wünschenswert. Es wurden deshalb Versuche über das Verhalten der Substanzen bei oxydativem Abbau angestellt, in der Hoffnung, experimentelles Material noch sammeln zu können, das aus anderer Richtung Licht auf die Konstitution vorliegender Dimethylpyronderivate werfen würde.

Die Versuche des oxydativen Abbaus hatten zu Resultaten geführt, die an sich zwar nicht als negativ zu bezeichnen sind, denen aber doch nur mäfsige Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung der Ausgangsmaterialien zukommt. Es zeigte sich nämlich, dafs bei der Oxydation des violetten Farbsalzes mit energischen Oxydationsmitteln der Reaktionsverlauf ein durchaus uneinheitlicher ist. Demgemäfs kann der Oxydationsvorgang trotz der Charakterisierung verschiedener im reinen Zustand gefafster Oxydationsprodukte durchaus nicht als durchsichtig bezeichnet werden.

Es wird deshalb am zweckmäfsigsten sein, auf eine eingehende Diskussion der Konstitution der Oxydationsprodukte zunächst zu verzichten und sich im wesentlichen auf die Wiedergabe der experimentellen und analytischen Daten zu beschränken; wenn gleichwohl der Versuch gemacht werden soll, einzelnen Verbindungen Strukturformeln zuzuteilen, so mufs das wegen der erwähnten Kompliziertheit der Reaktionsverläufe mit aller Reserve geschehen.

Als erstes Oxydationsprodukt, das bei der Einwirkung von überschüssigem Perhydrol auf das Sulfat des Farbstoffes isoliert wurde, war eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_4$, die nach ihrem chemischen Verhalten als ein Diketon anzusprechen ist. Bei Behandlung dieser Verbindung mit Chromsäure in Eisessig resultierte eine Substanz von der Zusammensetzung $C_8H_8O_4$, welche nach ihrem Verhalten zweifellos als eine Carbonsäure aufgefafst werden mufs, die aber, wie aus der Formel schon hervorgeht, erst unter weitgehender Zertrümmerung des Moleküls entstanden sein kann. Durch Einwirkung von Alkali wurde aus dem oben erwähnten Diketon mit der verhältnismäfsig guten Ausbeute von 85,5% eine Verbindung von der Formel $C_{13}H_{12}O_3$ erhalten, die ihrem Verhalten nach als Diketon charakterisiert wurde und gleichzeitig die Fähigkeit zur Bildung eines Oxoniumsalzes besitzt, was wohl auf das Vorhandensein eines Brückensauerstoffes schliefsen läfst.

Da es, wie bereits erwähnt, nicht gelang, den strukturellen Zusammenhang dieser Substanzen eindeutig festzulegen, so sollen auch die Erklärungsversuche der Konstitutionen dieser Verbindungen, sowie die Resultate der weiteren Bearbeitung dieser Körper nur im „experimentellen Teil“ dieser Arbeit ihren Platz finden.

Experimenteller Teil.

Violettes Perchlorat.

Das violette Perchlorat wurde nach folgender Methode dargestellt.

20 g Dimethylpyron, 20 g Magnesiumstaub, 400 g Eisessig, 40 g Aceton.

Das Dimethylpyron wird in einem Erlenmeyerkolben von 1,5 bis 2 Liter in 100—150 g Eisessig gelöst und etwas von dem Aceton zugefügt. Der übrige Eisessig, 250—300 g, wird gefroren und im Verlauf der Reduktion stückweise zugegeben. Durch diese wirksame Innenkühlung kann man häufig ein drohendes Durchbrennen der Reaktion noch verhindern. Der Kolben mit der Dimethylpyronlösung wird in ein Kältegemisch gestellt und im Verlauf von 30 bis 45′ das Magnesium, der gefrorene Eisessig und das Aceton zugefügt.

Diese Operation erfordert die gröfste Aufmerksamkeit, da die Reaktion einerseits durch zu starkes Kühlen leicht überhaupt aufhört, andererseits bei geringerer Kühlung oft innerhalb einiger Augenblicke explosionsartige Heftigkeit annimmt, wobei der ganze Inhalt aus dem Kolben geschleudert wird. Bei einiger Übung läfst sich die Reaktion jedoch so leiten, dafs sich bei ziemlich lebhafter Gasentwicklung ständig fester Eisessig in dem Kolben befindet. Keinesfalls darf die Temperatur 30^0 Cels. übersteigen. Sobald Nebel auftreten, mufs aufs energischste gekühlt werden, sonst brennt die Reaktion im nächsten Augenblick durch.

Nachdem alles eingetragen und das Magnesium gelöst ist, wird während 10′ bei gewöhnlicher Temperatur unter energischem Umschütteln ein kräftiger Strom gut getrockneter Luft durch die Flüssigkeit geleitet. Die während des Reaktionsverlaufes graugrüne Fär-

bung der Flüssigkeit schlägt nun in ein tiefes Rotviolett um unter Bildung des violetten Acetates.

Der Kolben wird nun wieder auf 0^0 abgekühlt und eine gekühlte und filtrierte Lösung von 100 g Natriumperchlorat in 200 g 20 proz. Überchlorsäure [13]) zugegossen. Es bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag, der eine Stunde auf -15^0 abgekühlt wird und dann auf einer grofsen Nutsche abgesaugt wird. Der Niederschlag wird nacheinander gewaschen mit Wasser, 20 proz. Überchlorsäure, wenig eiskaltem Aceton, wieder mit Wasser und noch einmal mit Aceton. 5,8 g Rohprodukt schwarz oder braunschwarz.

Zur Reinigung [14]) wird das Perchlorat vor dem Umkristallisieren mit wenig Überchlorsäure und Glasperlen auf der Maschine geschüttelt, abgesaugt und mit Wasser und Aceton gewaschen. 5,5 g.

Das Perchlorat ist in allen Solventien aufserordentlich schwer löslich. Zum Umkristallisieren erwies sich Aceton am geeignetsten. Für die 5,5 g Rohprodukt verwendet man 1500 ccm Aceton. Die heifse Acetonlösung ist äufserst unbeständig, es mufs daher so rasch wie möglich gearbeitet werden. Keinesfalls kann man so lange warten und erhitzen, bis alles Perchlorat gelöst ist; um dennoch möglichst gesättigte Lösungen zu erhalten, wurde ein Überschufs von Substanz angewendet. Das ungelöst Zurückbleibende wurde der nächsten Portion zugefügt. In einem 2 Liter-Rundkolben wird das Perchlorat mit wenig kaltem Aceton und Glasperlen fein zerrieben, $1\frac{1}{2}$ Liter siedendes Aceton aufgegossen, noch 1′ unter Umschwenken gekocht, dann sofort durch eine grofse gewärmte Nutsche scharf abgesaugt.

Da sich unter dem heifsen Aceton das Filter auf der Nutsche steift und an den Rändern nicht anliegt, wurde es stets am Tag zuvor in die Nutsche eingegipst. Um sofort ein starkes Vakuum zu haben, wurde eine scharf evakuierte 8 Literflasche angeschlossen und sofort nach dem ersten Abgufs der Verbindungshahn geöffnet. Auf diese Weise konnte das Durchsaugen innerhalb einiger Sekunden bewerkstelligt werden. Rückstand ca. 1 g.

---

13) Bei dem Lösen von Natriumperchlorat in Überchlorsäure machte sich ein starker Chlorgeruch bemerkbar. Das Natriumperchlorat ist offenbar durch Natriumchlorat und Natriumchlorid verunreinigt; die Lösung wurde daher vor der Verwendung unter Durchleiten eines starken Luftstromes zum Sieden erhitzt unter Zusatz von etwas Natriumbisulfit.

14) Insbesondere auch zur Entfernung des Eisens, das aus dem Magnesium herrührt und bei der Umkristallisation nicht entfernt werden kann.

Das klare Filtrat wurde dann während einer Stunde im Ätherkohlensäuregemisch auf —60° abgekühlt und dann von den Kristallen abgesaugt. Schwarze bis schwarzviolette, millimeterlange Nadeln mit starkem grünen Metallglanz 3,5 g. Verpuffen beim Erhitzen. Der Stoff ist höchst hygroskopisch; erst im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 100° konnte für die Analyse Gewichtskonstanz erreicht werden.

0,1308 g Subst. gaben 0,2538 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.
I. 0,2370 g „ „ 0,1030 g AgCl.
II. 0,2795 g „ „ 0,1210 g AgCl.

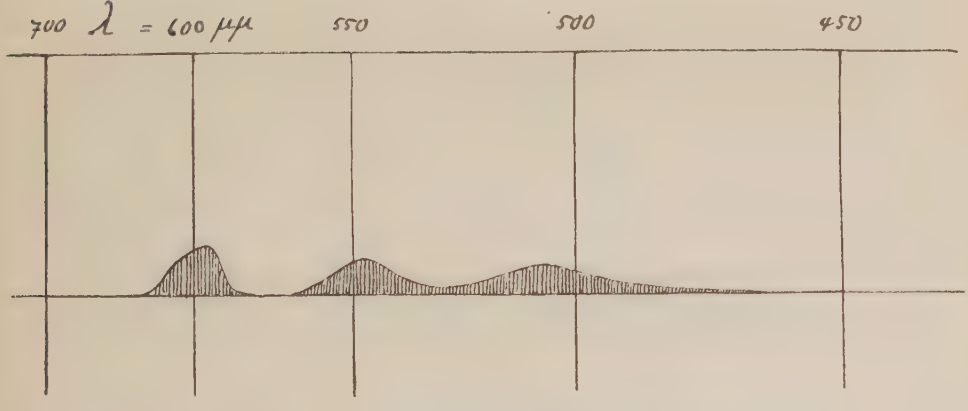
Für $C_{14}H_{17}O_6Cl$:

Ber.:	C 53,06%	H 5,42%	Cl 11,20%
Gef.:	C 52,92%	H 5,47%	I 10,75 II 10,71

Das Perchlorat ist in Wasser sehr schwer löslich; etwas leichter in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Charakteristisch ist das Absorptionsspektrum mit den 3 starken Banden im Grün und im Gelb.

Perchlorat in C_2H_5OH.



Die mutmafsliche Struktur des Farbstoffes wurde bereits im theoretischen Teil eingehend erörtert.

Leukokörper

$C_{14}H_{18}O_2$.

Zu dessen Darstellung wurde folgendermafsen verfahren. 2,5 g gereinigtes Perchlorat wird mit Glasperlen und wenig Wasser in einer Flasche geschüttelt, die Luft durch Kohlensäure verdrängt, dann Stickstoff eingeleitet und 250 ccm 20 proz. Natronlauge und 40 g Natriumhydrosulfit zugefügt. Auf der Maschine wird eine Viertelstunde geschüttelt und 12 bis 20 mal ausgeäthert. Die hiebei auftretende Emulsion konnte meist durch reichlichen Zusatz von Kaliumcarbonat beseitigt werden. Die vereinigten und mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszüge werden im Vakuum eingedampft. Der Leukokörper kristallisiert hierbei in Nadeln aus. Ausbeute 80% der Theorie.

Unmittelbare Darstellung des Leukokörpers aus Dimethylpyron.

Für die weitere Verarbeitung und für die Darstellung gröfserer Mengen hat sich folgende, vereinfachte Methode am besten bewährt.

35 g Dimethylpyron, 30 g Magnesiumstaub, 600 ccm Eisessig, 60 ccm Methylalkohol.

35 g Dimethylpyron werden in einem durch Kältegemisch gekühlten 2 Liter-Erlenmeyerkolben in ca. 200 ccm Eisessig gelöst, der übrige Eisessig gefroren. Nun fügt man unter Einleiten von Kohlensäure und beständigem Umschütteln Eisessig in grofsen Stücken und portionenweise Magnesium hinzu, das zweckmäfsig in Methylalkohol aufgeschlemmt wird.[15]) Die Lösung wird zunächst intensiv blauviolett, dann unter Bildung des Leukokörpers entfärbt resp. graugrün. Die Operation soll in 15 bis 20′ beendet sein. Im übrigen gelten die gleichen Vorsichtsmafsregeln wie bei der Darstellung des violetten Perchlorates. Während der ganzen Reduktion ist die Luft sorgfältig durch Kohlensäure fernzuhalten. Nachdem das Magnesium eingetragen und gelöst ist, wird die Lösung rasch in 2 Liter Wasser von Zimmertemperatur gegossen und rasch 250 g Eis zugegeben.[16]) Die Leukoverbindung fällt dabei zusammen mit dem hochmoleku-

15) Diese Suspension mufs während der Dauer des Versuches in Kältegemisch aufbewahrt werden, da Methylalkohol im Gegensatz zum Äthylalkohol mit Erdalkalimetallen bei Zimmertemperatur reagiert.

16) Sonst läfst sich der Niederschlag nicht gut filtrieren.

laren Körper aus; und zwar besteht der Niederschlag zu $^1/_6$ aus Leukokörper und $^5/_6$ aus dem hochmolekularen Nebenprodukt. Nach einigen Minuten wird durch grofse Nutschen abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Es ist zweckmäfsig, dem ersten Waschwasser etwas Natronlauge zuzufügen. Der Niederschlag wird in der Presse möglichst von Wasser befreit und im Exsikkator getrocknet. 3, aus je 35 g Dimethylpyron dargestellte Reaktionsprodukte werden vereinigt und mit 300 ccm Äthylalkohol unter Kohlensäure zum Sieden erhitzt, wobei sich alles Hochmolekulare und ein Teil des Leukokörpers löst. Nach halbstündiger Kühlung im Kältegemisch wird abgesaugt,[17]) getrocknet, in 700 ccm Äther gelöst und von einer kleinen Menge einer schwarzen, unlöslichen Verunreinigung abfiltriert. Nach dem Verdampfen des Äthers bleiben 13 g fast reine Leukoverbindung zurück; dieselbe wird mit 400 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und abgekühlt. Ausbeute 12 g reiner Leukokörper von gelben, stark glänzenden quadratischen Blättchen.[18]) Er schmilzt bei 180 bis 185°, Braunfärbung tritt schon bei 160° auf. Durch Reinigung mit alkoholischem Ammoniak erhält man ein bei 195° schmelzendes Präparat. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wässerigen Säuren und Alkalien. Etwas löslich in konzentrierter Schwefelsäure; mit gelber Farbe löslich in 60 Teilen siedendem Alkohol und in 540 Teilen Äther von 20°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig.

Die auffallendste Reaktion des Leukokörpers ist seine Oxydationsfähigkeit in saurer Lösung. Die reine Substanz, sowie die ätherische Lösung sind hellgelb und luftbeständig. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Kochen an der Luft etwas braun. Die an sich recht beständige Acetonlösung wird beim Ansäuern mit etwas wässeriger Mineralsäure bei Gegenwart von Luft sofort intensiv blauviolett. Noch energischer absorbiert die Eisessiglösung Luftsauerstoff.

Der Leukokörper sublimiert. Mit Alkali, Ammoniak, metallischem Kalium und Natrium in Xylollösung, kaltem Benzoylchlorid und Phenylhydrazin reagiert er in keiner Weise.

Analyse:

I. 0,0958 g Subst. gaben 0,2700 g CO_2 und 0,0707 g H_2O.
II. 0,1035 g „ „ 0,2919 g CO_2 „ 0,0748 g H_2O.

---

17) Aus dem Filtrat kann der hochmolekulare Körper durch Zusatz von Wasser gefällt werden. Amorpher, weifser Niederschlag.

18) Identisch mit dem aus dem Perchlorat in Nadeln erhaltenen Körper.

Für $C_{14}H_{18}O_2$:

Ber.:	C 77,01%	H 8,32%
Gef.:	I C 76,86%	H 8,25%
	II C 76,92%	H 8,08%

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes.

I. 0,1760 g Subst. gaben 25,0 g Benzol $\tau = 0{,}170^0$.
II. 0,2190 g „ „ 25,1 g „ $\tau = 0{,}215^0$.
III. 0,2150 g „ „ 25,0 g „ $\tau = 0{,}213^0$.

Ber.: Mol. Gew. 218.
Gef.: I 211,2 II 206,4 III 205.9.

Titration des Leukokörpers mit Brom und Ableitung des Molekulargewichtes daraus.

Die Bestimmung wurde in einem weithalsigen Rundkolben von 250 ccm Inhalt mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen ausgeführt. Durch die eine Bohrung ging die Bürette, die beiden anderen Bohrungen enthielten das Zu- und Ableitungsrohr für die Kohlensäure.

Die Kohlensäure wurde zur Reinigung nacheinander durch folgende Lösungen geleitet: Chromosulfat, Kaliumpermanganat, Zinnchlorür, Schwefelsäure.

Der Kolben wurde mit 100 bis 130 ccm Eisessig beschickt, kurze Zeit zum Sieden erhitzt unter Durchleitung von Kohlensäure, um möglichst alle Luft auszutreiben. Nach dem Erkalten wurde der die abgewogene Substanzmenge enthaltende kleine Schwimmbecher auf die Flüssigkeit gesetzt, abermals eine Viertelstunde Kohlensäure eingeleitet, dann durch Umschwenken die Substanz in Lösung gebracht und über das Farbmaximum hinweg bis zur völligen Entfärbung mit Bromwasser titriert. (Der Farbumschlag ist auf den Tropfen scharf.)

Der Gehalt der Bromlösung wurde durch Titration mit Thiosulfat ermittelt.

Bezeichnet man die titrierte Menge Substanz mit s, die Kubikzentimeterzahl der verbrauchten Lauge mit c und deren Normalität mit n, so berechnet sich das Molekulargewicht des Leukokörpers unter Annahme, dafs 4 Atome Brom zum Färben und Entfärben eines Mols der Leukoverbindung notwendig sind, zu

$$M = 4000 \frac{s}{c\ n}.$$

I. Titration:

s = 0,0130 g
c = 7,5
n = 0,038

II. Titration.

s = 0,0268 g
c = 15,25
n = 0,037
Ber.: 218
Gef.: I 184,0
II 191,6

Darstellung des violetten Sulfates.

$C_{14}H_{16}O_2 . H_2SO_4$.

Aus dem Leukokörper erhält man mit Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure sofort das Sulfat des Farbstoffes. Am vorteilhaftesten erwies sich aber die Oxydation mit Luftsauerstoff.

5 g Leukokörper werden in 1500 ccm Aceton gelöst und zu dieser hellgelben, beständigen Lösung 60 ccm 20 proz. Schwefelsäure gegossen. Es bildet sich im ersten Moment eine prächtige Violettfärbung, die aber nach wenigen Sekunden fast völlig verschwindet, während das Sulfat in Nadeln auszukristallisieren beginnt. Man läfst den lose zugedeckten Kolben 24 Stunden im Dunkeln stehen und saugt dann den Farbstoff ab. Man wäscht mit Aceton. Ausbeute 6,7 g = 93% der Theorie. Das Sulfat ist im Gegensatz zum Perchlorat in Wasser sehr leicht löslich, in Aceton und Alkohol fast ganz unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure und in Eisessig löst es sich mit violetter Farbe.

Die wässrige Lösung ist bei geringer Konzentration in dünner Schicht fast blau, in dicker Schicht violett. Die konzentrierte Lösung ist in dünner Schicht braun; sie enthält also den Farbstoff teilweise in polymerisiertem Zustand.

Bemerkenswert ist, dafs in der wässrigen acetonischen Lösung des Sulfates die Verbindung zum grofsen Teil in einer farblosen Form vorliegt. Wird nämlich der Farbstoff mit Titantrichlorid reduziert, so verschwindet die Farbe vorübergehend, lange bevor die

berechneten 2 Mol Titantrichlorid zugegeben sind; das ist eine Erscheinung, die auch bei anderen Farbstoffen beobachtet wurde.[19])

Durch Alkalien wird die Farbstofflösung sofort entfärbt, durch Ansäuern die Farbe wieder hergestellt. Die Vermutung, die entfärbte Lösung enthalte die Farbbase, bestätigte sich jedoch nicht. Durch Ausziehen mit Äther erhält man den um 2 Wasserstoffatome reicheren Leukokörper in einer Ausbeute von 15% der Theorie. Durch Zusatz von Natriumhydrosulfit konnte die Ausbeute bis zu 80% gesteigert werden.

Färbeversuche zeigten, dafs Wolle nicht, Seide schwach violett gefärbt werden.

Zur Analyse wurde das Sulfat im Vakuum getrocknet und die Gewichtskonstanz rasch erreicht.

0,1078 g Subst. gaben 0,2125 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.

Für $C_{14}H_{16}O_2 . H_2SO_4$:

Ber.: C 53,47% H 5,77%

Gef.: C 53,76% H 5,96%

Dehydroverbindung.

Diese höchst unbeständige, als Zwischenprodukt interessante Verbindung entsteht aus dem Farbstoff auf Zugabe von 2 Atomen Brom oder durch Luftoxydation der wässrigen Farbstofflösung. Sie läfst sich durch Zinnchlorür wieder zum Farbsalz reduzieren. Sie reagiert augenblicklich mit dem Leukokörper, wobei wiederum der Farbstoff gebildet wird.

Bisher war es nicht möglich, die Dehydroverbindung zu isolieren, da sie in allen Lösungsmitteln leicht löslich zu sein scheint und beim Eindampfen im Vakuum nur Schmieren erhalten wurden. Bei weitergehender Oxydation resultiert das Keton vom Schmelzpunkt 141. Der Titration nach kommt ihr folgende Zusammensetzung zu: $C_{14}H_{14}O_2 \pm (H_2O)_x$.

Keton vom Schmelzpunkt 141.

Dieses Abbauprodukt entsteht aus dem blauen Farbsalz durch Oxydation, wobei die Reaktion über die Dehydroverbindung geht; im Gegensatz zur oben besprochenen Oxydation ist diese nicht reversibel.

19) Z. B. beim Malachitgrün.

Zur Darstellung hat sich folgende Vorschrift am besten bewährt: 90 ccm 30 proz. Perhydrol werden in einer 300 ccm-Pulverflasche auf —15° abgekühlt und dann mit 6,2 g violettem Sulfat versetzt, wobei gut gerührt werden muſs, um lokale Überhitzung hintanzuhalten. Es wird nun ohne Kühlung mit Glasperlen auf der Maschine ca. 15 Minuten lang geschüttelt. Die Temperatur steigt dabei bis zu 25°, die violette Farbe schlägt in eine satt-gelbe um, das Keton beginnt auszukristallisieren. Nach Zugabe von ca. 30 g Ammonsulfat läſst man das Präparat einige Stunden stehen. Das zu einem Klumpen zusammengeballte Keton wird vom Perhydrol abfiltriert, mit wenig Ammonsulfatlösung gewaschen, in viel Äther gelöst und mit Barytwasser kurz geschüttelt. Auſser dem anhaftenden Wassersuperoxyd wird durch das Baryt ein gelbes Nebenprodukt aufgenommen. — Die Versuche, daraus eine einheitliche Substanz zu isolieren, blieben ohne Erfolg. — Aus dem Äther erhält man 2,5 bis 3 g Keton. Zur Trennung von einem zweiten Keton wird das Rohprodukt mehrmals aus Holzgeist fraktioniert umkristallisiert, wobei sich das Keton vom Schmelzpunkt 141 zuerst ausscheidet. Zur vollständigen Reinigung wird dieses noch mit konz. Kalilauge verrieben und aus der mit Wasser verdünnten Lösung ausgeäthert. Nach nochmaligem Umkristallisieren schmilzt es zwischen 141 und 142°, Ausbeute ca. 43% der Theorie. Es ist rein weiſs und bildet feine, spitze Nadeln. Im kalten Wasser ist es unlöslich, in Äther ziemlich schwer, in Aceton, Alkohol und Eisessig leicht löslich. Es reagiert neutral und ist in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich; in konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Mit alkoholischer Eisenchloridlösung entsteht keine Färbung. Mit verdünnter Natronlauge bildet sich beim Kochen ein neues Keton vom Schmelzpunkt 214, das später beschrieben wird. Permanganat in sodaalkalischer Acetonlösung[20]) wird nicht entfärbt. Mit unterbromigsaurem Natrium liefert das Keton Bromoform. Mit Thionylchlorid reagiert es nicht, dagegen tritt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid heftige Reaktion ein.

Bei gelinder Oxydation erhält man ein weiteres wohlkristallisiertes Abbauprodukt, bei stärkerer dagegen, z. B. mit konzentrierter Salpetersäure, resultiert Oxalsäure, die als Kalciumoxalat nachgewiesen wurde.

---

20) Aus der Bisulfitverbindung.

Reduktionen mit Palladiumschwarz, Hydrazin und amalgamiertem Zink nach Clemensen führten zu öligen, oft braunen Produkten, die nicht näher untersucht wurden.

Oxoniumsalze bildet das Keton nicht.

I. 0,2020 g Subst. gaben 0,5025 g CO_2 und 0,1059 g H_2O.
II. 0,1927 g „ „ 0,4794 g CO_2 „ 0,1004 g H_2O.
III. 7,170 mg Subst. gaben 17,867 mg CO_2 und 3,785 mg H_2O. [21])

Für $C_{14}H_{14}O_4$:

Ber.:	C 68,20%	H 5,69%
Gef.:	I C 67,84%	H 5,87%
	II C 67,85%	H 5,83%
	III C 67,96%	H 5,91%

Molekulargewichtsbestimmungen.

Gefrierpunktsmethode:

I. 0,2573 g Subst. gaben 16,830 g Eisessig $\tau = 0{,}237^0$.
II. 0,255 g „ „ 20,1 g Benzol $\tau = 0{,}274^0$.

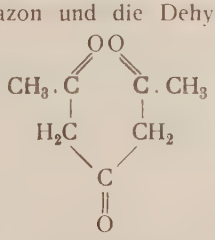
Für $C_{14}H_{14}O_4$:

Ber.:	246	Mol. Gew.
Gef.:	I 259,2	„ „
	II 234,5	„ „

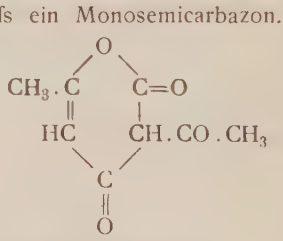
Das Keton liefert ein Disemicarbazon, Dioxim und Phenylhydrazon. Von den vier Sauerstoffatomen, die dem Keton den Analysen zufolge zukommen, sind also nur zwei durch die gewöhnlichen Ketonreaktionen nachweisbar. Es könnten zwar die beiden anderen Sauerstoffe ebenfalls als Ketonsauerstoffe vorliegen — solche Fälle, dafs nur ein Teil der Ketongruppen mit Semicarbazid und Phenylhydrazin reagiert, sind gar nicht selten [22]) — doch könnten in unserem Fall vier Ketongruppen nur entweder durch Ringöffnung entstanden sein, was aber bei dem gesättigten Charakter des Ke-

21) Die Mikroanalysen wurden im Institut von Dr. Weil ausgeführt.

22) So bildet z. B. das Diacetylaceton trotz dreier Ketogruppen blofs ein Di-semicarbazon und die Dehydracetsäure blofs ein Monosemicarbazon.



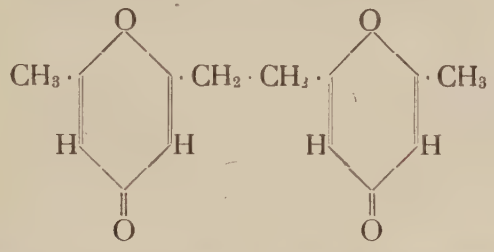
Diacetylaceton.



Dehydracetsäure.

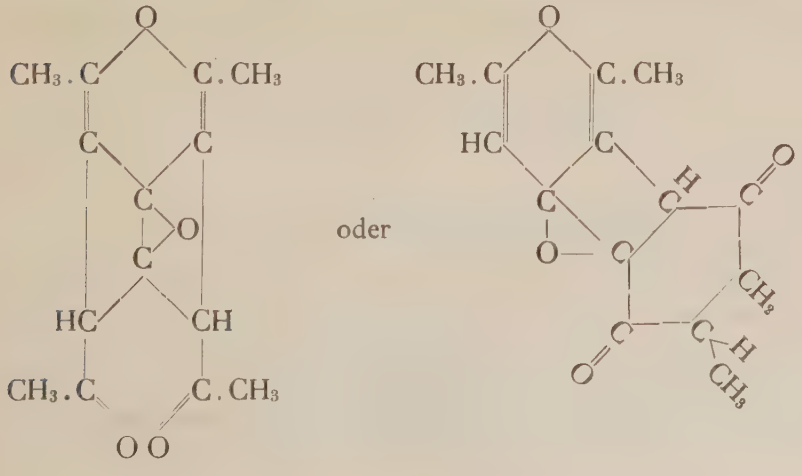
tons gegen Kaliumpermanganat und seinen 8 Doppelbindungen, die sich aus der Formel ergeben, ausgeschlossen ist, oder durch eine bedeutende Umlagerung, wobei zwei reagierende Methylgruppen den Brückensauerstoff verdrängen, was aber auch unwahrscheinlich ist, da das aus diesem durch Behandlung mit Alkali hervorgehende Produkt imstande ist, Oxoniumsalze zu bilden, somit noch einen Brückensauerstoff enthält.

Folgende Strukturformel wäre für das Keton denkbar und stände auch mit seinen Eigenschaften recht gut im Einklang.



Die Bildung ist so zu denken, dafs die Oxydation beim Farbstoff zunächst an den Stellen der ehemaligen Ketonsauerstoffe im Dimethylpyron einsetzt, die Bindung löst und durch weitere Oxydation die Methylgruppen zusammengehen. Gestützt wird diese Formulierung durch das nächste beim oxydativen Abbau erhaltene Produkt, die Säure vom Schm. 111, wie später gezeigt wird.

Eine Oxydation des Farbstoffes zum Keton ohne wesentliche intramolekulare Umlagerung würde zu äufserst komplizierten und ganz unwahrscheinlichen Strukturformeln führen, wie etwa folgende:



Disemicarbazon des Ketons vom Schm. 141.

Darstellung: 4 g Semicarbazidchlorhydrat und 3,4 g Kaliumacetat werden in 6 ccm Wasser gelöst und mit 35 ccm Alkohol versetzt; nach einiger Zeit wird vom Kaliumchlorid abfiltriert und mit einer Lösung von 0,8 g Keton, gelöst in 35 ccm Alkohol, einen Tag stehen gelassen. Die Ausbeute beträgt nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen 0,92 g = 75% der Theorie. Weifse Nadeln.

Bei 250° färbt sich die Substanz braun und schmilzt bei 261°.

Durch Kochen mit Salzsäure erhält man wieder das Keton vom Schm. 141.

Stickstoffbestimmung:

0,1198 g Subst. gaben 23,95 ccm Stickst. b. 18,5°, 720 mm.

Für $C_{16}H_{20}N_6O_4$:

Ber.: N 23,33%
Gef.: N 22,19%

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1614 g Subst. gaben 0,3171 g CO_2 und 0,0856 g H_2O.

Ber.: C 53,30% H 5,59%
Gef.: C 53,57% H 5,93%

Oxim des Ketons vom Schm. 141.

Dieses Oxim wurde dargestellt durch dreistündiges Erwärmen von 0,2 g Keton, gelöst in 20 ccm Alkohol und 0,32 g Hydroxylaminchlorhydrat und ca. 0,4 g Natriumacetat. Die Ausbeute betrug 0,22 g Oxim = 98% der Theorie.

Zur Reinigung wurde das Oxim in Natronlauge gelöst, aus der filtrierten Lösung durch Säure gefällt und aus wenig Alkohol umkristallisiert.

Bei 238° beginnt es sich zu zersetzen, bei 245—246° schmilzt es. Versuche, ein Monoxim zu erhalten, mifslangen.

Mit dem Oxim wurden verschiedene Untersuchungen angestellt mit dem Zwecke, eine Umlagerung nach Beckmann herbeizuführen. So wurde das Oxim mit konz. Schwefelsäure erwärmt, mit Eisessig-Schwefelsäuregemisch, mit Phosphorpentachlorid in Äther, Chloroform, Acetylchlorid usw. geschüttelt, jedoch ohne irgend einen Erfolg.

Phenylierung des Ketons vom Schm. 141.

Durch geeignete Behandlung des Ketons mit Phenylmagnesiumbromid erhält man ein Monophenylderivat von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_4$. Ein Diphenylderivat konnte nicht dargestellt werden.

Folgende Methode gab die günstigsten Resultate: 1 g Magnesiumspäne werden bis zu ihrer Lösung in 8 g Brombenzol + 20 ccm Äther abs. am Rückflufskühler erwärmt und dann unter Luftabschlufs einer Lösung von 1 g Keton in 200 ccm abs. Äther tropfenweise unter Umschütteln zugefügt. Das Gemisch wird auf Eis gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisiert. Ein Überschufs an Säure ist schädlich. Das Reaktionsprodukt wird ausgeäthert, die ätherische Lösung wird eingedampft und das Brombenzol mit Wasserdampf vertrieben. Der Rückstand wird ausgeäthert, eingedampft, mit Gasolin gewaschen und aus wenig Wasser + Methylalkohol umkristallisiert. Glänzende Blättchen vom Schm. 130—131°.

Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Amylalkohol, leicht löslich in Holzgeist, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Gasolin und Wasser.

Mit Thionylchlorid und Phosphorpentachlorid findet heftige Reaktion unter Braunfärbung statt.

Gegen Permanganat ist die Substanz gesättigt. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird sie nicht verändert. Mit alkoholischer Eisenchloridlösung tritt Gelbfärbung auf. Einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung der Konstitution des Ketons liefert also dieses Phenylderivat nicht.

Analyse:

8,860 g Subst. gaben 24,015 mg CO_2 und 5,325 mg H_2O.

Ber.:	C 73,21 %	H 6,41 %
Gef.:	C 73,94 %	H 6,72 %

Keton vom Schmelzpunkt 92 bis 94.

Dieses Keton entsteht aus dem violetten Sulfat als Nebenprodukt bei der Darstellung des Ketons vom Schm. 141. Zur Trennung vom Hauptprodukt wurde das Gemisch der beiden Ketone wiederholt aus Methylalkohol fraktioniert umkristallisiert, wobei sich das Keton 92—94 in der Mutterlauge anreichert. Es gelang jedoch nie, einen scharfen Schmelzpunkt zu erhalten. Das reinste bisher erhaltene Pro-

dukt schmolz zwischen 92 und 94°. Wahrscheinlich ist es noch mit dem Keton vom Schm. 141 verunreinigt. Da die Reindarstellung durch fraktionierte Umkristallisation nicht zum Ziele führte, wurde versucht, das Keton auf dem Wege über das Semicarbazon in reinerem Zustand zu erhalten. Es stellte sich jedoch heraus, dafs das Keton bei der Überführung in das Semicarbazon eine wesentliche Veränderung erleidet, da das entstehende Semicarbazon identisch ist mit dem aus dem Keton vom Schm. 141 erhaltenen. Beim Kochen mit Salzsäure liefert dieses Semicarbazon das Keton vom Schm. 141.

Wie Analysen und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, ist das Keton 92 mit dem Keton vom Schm. 141 isomer. Es konnte jedoch unter keinen Umständen aus diesem dargestellt werden. Es bildet farblose Kristalle und ist ziemlich unbeständig. Permanganat gegenüber verhält es sich ganz ungesättigt.

In konz. Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich. Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure ruft eine intensive Rotfärbung hervor. Bemerkenswert ist, dafs das Keton beim Kochen mit konz. Salzsäure in allerdings recht schlechter Ausbeute in das Keton vom Schm. 141 übergeht.

Bei der Behandlung mit Alkali und bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es die gleichen Produkte wie letzteres, jedoch in wesentlich geringerer Menge.

Analyse:

0,1174 g Subst. gaben 0,2940 g CO_2 und 0,0629 g H_2O.

Für $C_{14}H_{14}O_4$:

Ber.: C 68,27% H 5,72%
Gef.: C 68,30% H 5,99%

Molekulargewichtsbestimmung:

0,1135 g Subst. gaben 14,751 g Benzol $\tau = 0{,}180^0$.

Ber.: 246
Gef.: 218

In Anbetracht des unscharfen Schmelzpunktes ist diesen Werten nicht allzu viel Gewicht beizumessen, und mit Spekulationen bezüglich der Struktur des Ketons wartet man am besten, bis die Zusammensetzung durch Analysen aus reiner Substanz genügend erhärtet ist.

Semicarbazon des Ketons vom Schm. 92—94.

Auf die gleiche Weise, wie aus dem Keton 141 wurde auch aus dem Keton 92 ein Disemicarbazon gewonnen.

Die Ausbeute betrug 83% der Theorie.

Analyse:

0,0815 g Subst. gaben 16,4 ccm N bei 16,8°, 716 mm.

Ber.: N 23,33%
Gef.: N 22,37%

Dieses Semicarbazon ist wie bereits erwähnt, mit dem Semicarbazon aus dem Keton vom Schm. 141 nicht nur isomer, sondern die beiden Semicarbazone sind identisch, wie das Schmelzpunkts- und Mischschmelzpunktsbestimmung ergab.

Keton vom Schmelzpunkt 214.

Wird das Keton vom Schm. 141 mit Natronlauge 5′ gekocht oder besser in Holzgeist gelöst und mit methylalkoholischem Kali 1 : 2 5′ stehen gelassen, mit Wasser verdünnt und Kohlensäure eingeleitet, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist, bleibt nach dem Eindampfen ein neues Keton vom Schm. 214. Zur Reinigung wird das Keton aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute ist verhältnismäfsig gut. Sie beträgt 85,5% der Theorie.

Das Keton ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und heifsen Mineralsäuren; ziemlich schwer löslich in Äther; unlöslich in Wasser und Laugen.

Permanganat gegenüber ist es ungesättigt.

Beim Lösen in Säuren und mit Essigsäureanhydrid + konz. Schwefelsäure tritt starke blaue Fluoreszenz auf.

Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert unter starker Kohlensäureentwicklung und Erwärmung in 10 proz. Ausbeute ein gelbes amorphes Pulver vom Schm. 250—260°, das sich in Natronlauge löst, mit Säuren verschmiert.

Die Reduktionen mit Natrium in Alkohol, sowie mit Palladium und Wasserstoff ergaben Öle.

Das Keton ist ferner befähigt, ein Oxoniumsalz zu bilden, enthält somit wahrscheinlich noch einen Sauerstoff als Brückensauerstoff. Der Versuch, denselben durch einen Brückenstickstoff zu ersetzen, wozu das Keton im Einschlufsrohr mit alkoholischem Ammo-

niak 8 Stunden auf 230° erhitzt wurde, blieb ohne Erfolg. Die beiden übrigen Sauerstoffe liefern die Ketonreaktionen, wie die Bildung eines Disemicarbazons und Dioxims zeigt. Letzteres wurde nach der Vorschrift dargestellt, die bei der Darstellung des Oxims vom Keton mit dem Schm. 141 zur Anwendung kam; es entsteht aber bedeutend schwerer und in wesentlich schlechterer Ausbeute.

Analyse:

I. 0,3532 g Subst. gaben 0,9372 g CO_2 und 0,1672 g H_2O.
II. 0,2043 g „ „ 0,5450 g CO_2 „ 0,0997 g H_2O.

Für $C_{13}H_{12}O_3$:

Ber.:	C 72,23%	H 5,58%
Gef.: I	C 72,36%	H 5,29%
II	C 72,75%	H 5,46%

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0838 g Subst. gaben 23,506 g Benzol $\tau = 0{,}089°$.

Ber.: 216
Gef.: 204,7

Die Analysen ergeben also für das Keton die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_3$; es findet somit bei der Behandlung des Ketons mit Alkali nicht nur Abspaltung, sondern zugleich auch Oxydation statt, wie aus einer Gegenüberstellung der Formeln der beiden Ketone ohne weiteres ersichtlich ist.

Keton vom Schm. 141	Keton vom Schm. 214
$C_{14}H_{14}O_4$.	$C_{13}H_{12}O_3$.

Da es höchst unwahrscheinlich ist, dafs Formaldehyd abgespalten wird, ist es natürlich sehr schwierig, sich ein Bild von dem Vorgang bei der Alkalibehandlung zu machen; es soll daher von der Aufstellung einer Strukturformel abgesehen werden.

Semicarbazon.

Die Darstellung erfolgt analog der des Semicarbazons aus dem Keton vom Schm. 141.

Stickstoffbestimmung:

0,1708 g Subst. gaben 36 ccm N bei 20°, 712 mm.

Für $C_{15}H_{18}O_3N_6$:

Ber.: N 25,42%
Gef.: N 23,00%

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1839 g Subst. gaben 0,3627 g CO_2 und 0,0974 g H_2O.

Ber.: C 54,51% H 5,46%
Gef.: C 53,79% H 5,92%

Wenn auch das Semicarbazon nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte, so ist doch mit den Analysen gezeigt, dafs es zwei Carbonylgruppen enthält.

Oxoniumsalz des Ketons vom Schm. 214.

Das Keton wird in verdünnter Mineralsäure gekocht, bis Lösung eingetreten ist. Beim Abkühlen kristallisiert das entsprechende Oxoniumsalz aus. Das Perchlorat wurde isoliert und näher untersucht. Es besitzt den Schm. 230° und bläut Congopapier. Die Oxoniumbase wurde bisher nicht isoliert. In neutraler oder alkalischer Lösung zerfällt das Perchlorat, besonders rasch beim Kochen, unter Bildung des alten Ketons.

Analyse des Perchlorates.[23])

0,1783 g gaben 0,0764 g AgCl.
0,1355 g „ 0,2300 g CO_2 und 0,0663 g H_2O.

Für $C_{13}H_{12}O_3 . HClO_4 . H_2O$:

Ber.: C 47,50 H 4,59 Cl 10,61
Gef.: C 46,30[23a]) H 5,47 Cl 10,60

Säure vom Schm. 111.

Das Keton vom Schm. 141 liefert mit verschiedenen Oxydationsmitteln eine neue gut kristallisierte Säure. Am vorteilhaftesten wird mit Chromsäure in Eisessig nach folgender Vorschrift oxydiert. 5 g

---

23) Zur Chlorbestimmung wurde das Perchlorat mit Soda gut gemischt in einen Platintiegel gefüllt, mit Soda überschichtet und sorgfältig erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Der Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst und das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

23a) Das Perchlorat ist in kaltem Wasser unlöslich, verliert aber darin seine Überchlorsäure, so dafs die Reinigung mit Schwierigkeiten verbunden ist. Auch zersetzt sich die Substanz bei längerem Trocknen, so dafs eine vollständige Gewichtskonstanz nicht erreichbar ist.

Keton werden in 80 ccm Eisessig gelöst und dazu die Lösung von 24 g Chromsäure in 64 ccm Wasser und 32 ccm Eisessig vorsichtig zugegeben, wobei die Temperatur 25° nicht übersteigen soll. Nach 24 stündigem Stehen, wenn die Kohlensäureentwicklung zum Stillstand gekommen ist, wird gekühlt mit Natriumbisulfit versetzt bis die Lösung grün geworden ist, mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, mit viel Wasser verdünnt und dreimal mit 200 bis 300 ccm Äther ausgeschüttelt. Äther und ein geringer Rest Essigsäure werden im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert in Nadeln. Zur Reinigung wird er aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 1,28 = 36,6% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt nach zweimaligem Umkristallisieren bei 111°.

Die Säure ist leicht löslich in heifsem Wasser, Aceton, Alkohol und Holzgeist. Sie reagiert stark sauer (auch auf Congopapier). Sie löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe. Versetzt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so verschwindet die Färbung und die Säure fällt in Form schöner farbloser Prismen aus. Durch Kochen mit konz. Barytwasser wird die Säure nicht verändert, wohl aber durch dreistündiges Kochen mit Natronlauge. Es entsteht dabei ein braunes Öl. Auch andauerndes Kochen mit konz. Salzsäure verträgt die Säure nicht.

Mit Thionylchlorid reagiert die Säure sehr träge, heftig dagegen mit Phosphorpentachlorid. Bei der Zersetzung der Chlorverbindung mit Wasser entsteht wieder die Säure; es wurde also ein Säurechlorid gebildet.

Die Versuche, ein Lutidonderivat durch Behandlung mit Ammoniak darzustellen, verliefen ohne Erfolg.

Gegen Permanganat ist die Säure ebenso beständig, wie Dimethylpyron. Wir haben es hier mit einer einbasischen Säure zu tun, wie erstens die Piccardsche Reaktion[24]) auf zwei- und mehrbasische Säuren und zweitens die Titrationen ergaben.

Die Säure wurde in Wasser gelöst und mit Kalilauge titriert; sowohl mit Methylorange wie mit Phenophtaleïn als Indikatoren.

Die Versuche, Kohlensäure abzuspalten, durch Erhitzen, Kochen mit Säuren und Alkalien und durch Kalkdestillation führten zu keinem positiven Resultat.

---

24) Piccard hat gefunden, dafs zwei- und mehrbasische Säuren die Entfärbung von Kristallviolett durch Titantrichlorid sehr beträchtlich beschleunigen. B. 42, 4341—45.

Analyse:[25])

I. 0,1118 g Subst. gaben 0,2337 g CO_2 und 0,0507 g H_2O.

II. 5,987 mg Subst. gaben 12,480 mg CO_2 und 2,595 mg H_2O.

Für $C_8H_8O_4$:

Ber.:	C 57,11%	H 4,82%
Gef.: I	C 57,01%	H 5,07%
II	C 56,85%	H 4,86%

Molekulargewichtsbestimmung:

I. 0,1954 g Subst. gaben 17,3311 g Benzol $\tau = 0{,}307^0$.
II. 0,1385 g „ „ 15,4810 g Benzol $\tau = 0{,}260^0$.

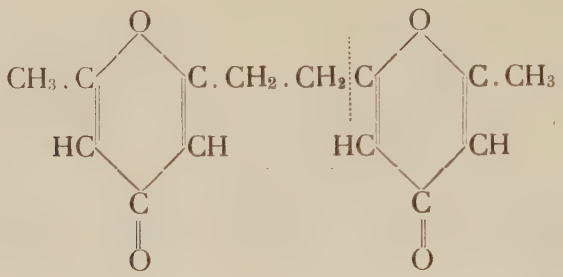
Ber.:	168
Gef.: I	187
II	176

Bei der Aufstellung einer Strukturformel für die Säure begegnet man zunächst wieder der gleichen Schwierigkeit wie bei der Formulierung des Leukokörpers. Es läfst sich der Sauerstoff nicht leicht unterbringen. Während 2 Sauerstoffatome von den vieren, die die Analysenformel aufweist, der Carboxylgruppe zukommen und einer als Carbonylsauerstoff vorliegt, wie die Bildung eines Monosemicarbazons und Monophenylhydrazons beweisen, gelang es unter keinen Umständen, den vierten Sauerstoff einwandfrei nachzuweisen. Voraussichtlich liegt auch hier wie bei den obigen Verbindungen Brückensauerstoff vor, wenn auch bisher keine Oxoniumsalzbildung beobachtet wurde. Bezüglich ihrer Alkalibeständigkeit steht die Säure zwischen dem Dimethylpyron und der Leukoverbindung, indem sie, wie bereits erwähnt, gegen Baryt vollständig beständig ist, von Natronlauge dagegen beim Kochen zersetzt wird. Für das Vorliegen eines Pyronderivates spricht ferner das Verhalten der Säure gegen Eisenchloridlösung. Zunächst liefert sie mit alkoholischer Eisenchloridlösung keine Färbung, wohl aber, wenn man sie zuerst mit Natronlauge im Einschlufsrohr erhitzt. (In alkoholischer Lösung Grünfärbung, beim Versetzen mit Wasser Violettfärbung.) Sie ver-

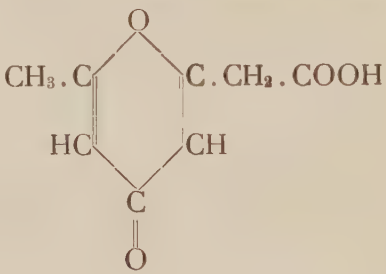
---

25) Die Säure vom Schmelzpunkt 111 ist mit Dehydracetsäure isomer und hat einen ähnlichen Schmelzpunkt 109,5—110,5, doch wurde durch die Bestimmung des Misch-Schmelzpunktes neben anderen sicher festgestellt, dafs die beiden Säuren nicht identisch sind.

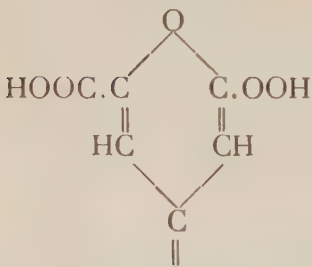
hält sich dabei wie Dimethylpyron, das bei entsprechender Behandlung ähnliche Färbungen zeigt. Nimmt man für das Keton vom Schm. 141 die auf S. 33 besprochene Strukturformel an,



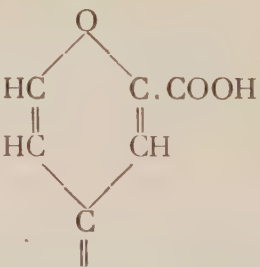
so würde sich daraus für die Säure bei der Oxydation mit Chromsäure folgende Struktur zwanglos ableiten lassen:



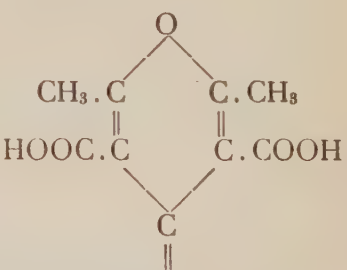
Gegen diese Pyronstruktur würde zwar sprechen, dafs sämtliche Pyroncarbonsäuren (die Chelidonsäure, Komansäure, Dimethylpyroncarbonsäure usw.)



Chelidonsäure



Komansäure



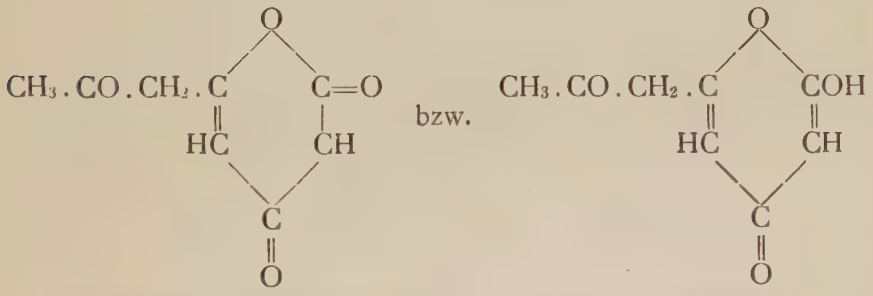
Dimethylpyroncarbonsäure

beim bloſsen Erhitzen schon Kohlensäure abspalten unter Bildung von Pyron bzw. Dimethylpyron, während es bei unserer Säure wie bereits erwähnt, auf keine Weise möglich war, Kohlensäure abzuspalten.

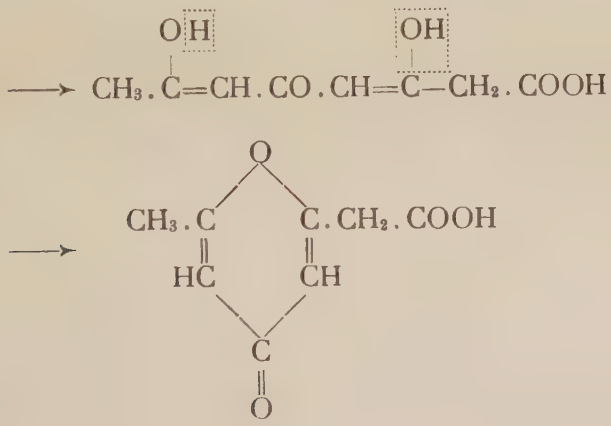
Der Grund für die Beständigkeit dürfte in der Stellung der Carboxylgruppe in der Seitenkette zu suchen sein, während bei den obengenannten Pyroncarbonsäuren die Carboxylgruppen direkt am Kern sitzen.

Collie[26]) legt zwar einer Säure vom Schm. 98,5 bis 99 obige Struktur bei, doch Feist[27]) spricht sie als richtige Dimethylpyroncarbonsäure an. Diese Säure entsteht aus Dehydracetsäure durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure.

Collie läſst sie folgendermaſsen aus Dehydracetsäure entstehen:

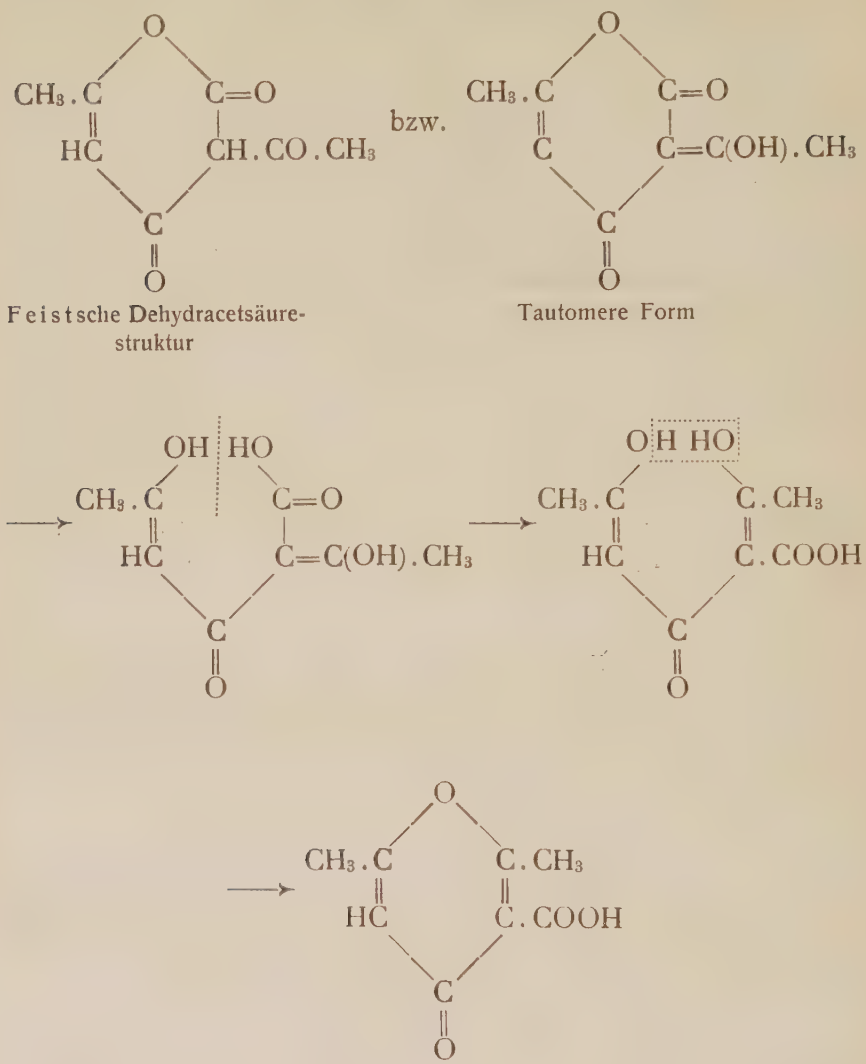


Colliesche Dehydracetsäurestruktur — Tautomere Form



26) Soc. 77, 975.
27) A. 257, 286.

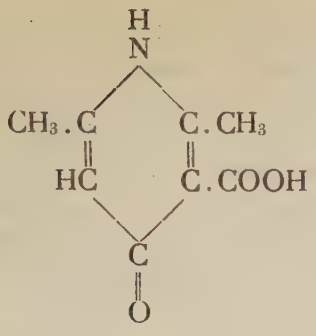
während Feist den Vorgang so formuliert:



Feistsche Dehydracetsäure-struktur

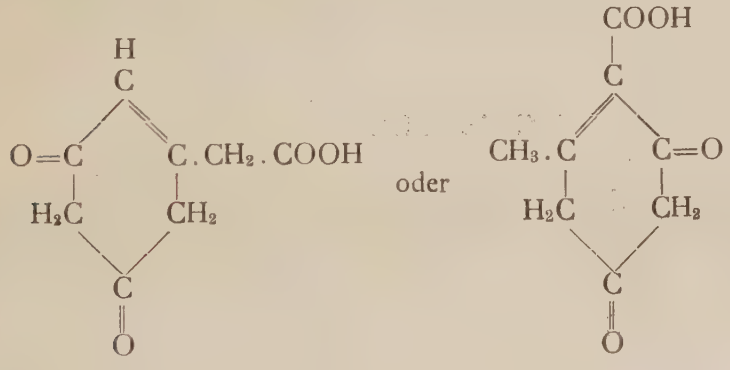
Tautomere Form

Diese Säure vom Schm. 98 spaltet beim Kochen mit Salzsäure leicht Kohlensäure ab unter Bildung von Dimethylpyron und gibt beim Erwärmen mit Ammoniak auf dem Wasserbad Lutidoncarbonsäure vom Schm. 258,



was bei der Collieschen Formulierung nicht recht verständlich wäre. Die Colliesche Erklärung der Bildung der Säure aus der Dehydracetsäure wäre zwar durchaus plausibel, fällt aber mit ihrer Struktur, deren Unrichtigkeit eine ganze Anzahl von Arbeiten [28]) bewiesen haben.

Schliefslich könnte man an die Möglichkeit denken, dafs analog der Bildung des Knövenagelschen Ketons auch bei der Säure eine reagierende Methylgruppe in den Kern tritt, wobei folgende Formeln zustande kämen:



Diese Formulierung trägt aber, von allem anderen abgesehen, dem gesättigten Charakter der Säure nicht Rechnung und mufs daher verworfen werden.

---

28) Dieckmann, B. 37, 3387; Bülow, B. 41, 4161; Benary, B. 43, 1070; Hale, Am. Soc. 33, 1119.

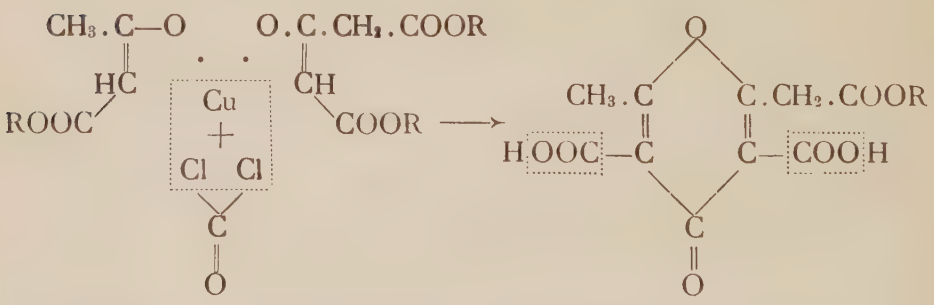
Die Versuche, den Ring zu öffnen nach dem Verfahren, das Baeyer bei der Furfurpropionsäure [29]) zur Furonsäure angewendet hat, durch Bromanlagerung und nachfolgende Oxydation mit Silberoxyd, verliefen resultatlos, da der gröfste Teil vollständig verbrannt wurde, der Rest unverändert blieb.

Den Nachweis für den vierten Sauerstoff als Brückensauerstoff mittels Molekularrefraktion zu erbringen, stellte sich als unmöglich heraus, da einerseits der Schmelzpunkt zu hoch liegt (111 °), andererseits die Verbindung in sämtlichen Lösungsmitteln verältnismäfsig schwer löslich ist, wodurch die Fehler viel zu grofs würden.

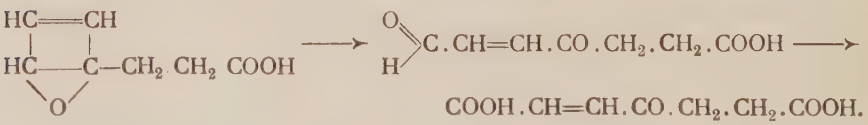
Schliefslich wurden Versuche angestellt, den Konstitutionsbeweis durch synthetischen Aufbau zu erbringen.

Synthetische Versuche.

Zunächst wurde der Versuch angestellt, eine Dicarbonsäure der Säure vom Schm. 111 analog der Darstellung von Dimethylpyrondicarbonsäureäthylester aus Kupferacetessigester und Phosgen [30]) unter Einhaltung der gleichen Bedingungen darzustellen; und zwar durch Vereinigung von Kupferacetessigester, Kupferacetondicarbonsäureester und Phosgen. Durch nachfolgende Kohlensäureabspaltung sollte die Säure bzw. der Ester selbst entstehen:



29) Baeyers Werke II, 650; B. 10, 335, 695.

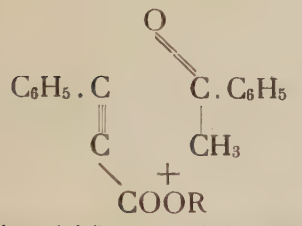


30) Conrad und Guthzeit, B. 19, 19 (1886).

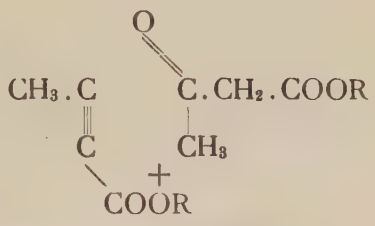
Die Reaktion verlief jedoch nicht in der gewünschten Richtung, sondern es bildete sich neben unverändertem Acetondicarbonsäureester und Acetessigester in kleinen Mengen Dimethylpyrondicarbonsäureester.

Andere Versuche analog der Darstellungsmethode des Diphenylpyrons und Methylphenylpyrons von Ruhemann[31]) durch Kondensation von Acetessigester und Tetrolsäureester mittels Natriumäthylat blieben ebenfalls ohne Erfolg.

analog

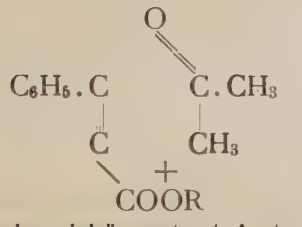


Phenylpropiolsäureester + Acetophenon

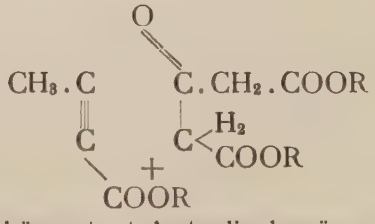


Tetrolsäureester + Acetessigester

bezw.



Phenylpropiolsäureester + Aceton



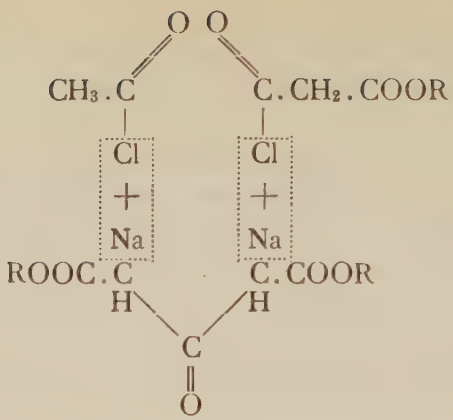
Tetrolsäureester + Acetondicarbonsäureester

Schliefslich wurde die Darstellung der Säure analog dem Verfahren von Peratoner[32]) für die Dimethylpyrondicarbonsäuregewinnung versucht, in unserem Fall Dinatriumacetondicarbonsäureester + Acetylchlorid + Säurechlorid des Malonsäuremonoäthylesters.

---

31) Chem. Soc. 93 I, 431.

32) G. 21, 298; Fittig, 1891, 1501.
Acetylchlorid und Dinatriumacetondicarbonsäureester werden aufeinander einwirken gelassen.



Da trotz der verschiedensten Abänderungen die Versuche ergebnislos verliefen, wurden die Versuche, die Säure synthetisch darzustellen, aufgegeben.

Äthylester der Säure vom Schm. 111.

Um für die obigen synthetischen Versuche die Eigenschaften des Äthylesters kennen zu lernen, wurde derselbe dargestellt.

0,1 g Säure wurden in 1 ccm abs. Alkohol gelöst und mit 0,1 ccm konz. Schwefelsäure dreiviertel Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, dann wurde in Glaubersalzlösung gegossen, ausgeäthert und mit Natriumcarbonat gewaschen.

Der Ester bildet rein weifse, bei 128° schmelzende Prismen.

Phenylhydrazon der Säure vom Schm. 111.

0,05 g Säure werden mit dem Doppelten der berechneten Menge Phenylhydrazin und 10 ccm 50 proz. Essigsäure gekocht (Gelbfärbung). Nun wird mit 20 ccm Wasser verdünnt und das gebildete Phenylhydrazon abfiltriert; 0,07 g Phenylhydrazon = 75% der Theorie. Es schmilzt bei 222°.

Analyse:

4,455 mg Subst. gaben 0,414 ccm N bei 17°, 724 mm.

Für $C_{14}H_{14}O_3N_2$:

Ber.: N 10,85%
Gef.: N 10,42%

Semicarbazon.

Auf bekannte Weise dargestellt.

Analyse:

5,430 mg Subst. gaben 0,92 ccm N bei 18°, 719 mm.

Ber.: N 18,67%
Gef.: N 18,80%

Lacton.

Die Säure $C_8H_8O_4$ wird mit einem nicht zu aktiven Palladiumschwarz in alkoholischer Lösung mit Wasserstoff reduziert. Sobald die erste Wasserstoffabsorption beendet ist, wird der Alkohol abgedampft. Es kristallisiert ein Körper aus, der zwischen 110 und 112° schmilzt, beim weiteren Erhitzen wieder fest wird und bei 175° zum zweitenmal schmilzt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_8H_{10}O_4$.

Er ist in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich. Unlöslich in Natronlauge und kalter Mineralsäure, in heifser zunächst löslich; diese Lösung scheidet aber bald eine Substanz ab, die sich in Natronlauge spielend löst. Das Reduktionsprodukt verhält sich demnach wie ein inneres Anhydrid.

Gegen Permanganat ist die Verbindung ganz ungesättigt. Sie reagiert mit Phosphorpentachlorid und gibt mit Eisenchlorid eine schwache Färbung.

Analyse:

9,145 mg Subst. gaben 19,015 mg CO_2 und 5,065 mg H_2O.

Ber.: C 56,45% H 5,92%
Gef.: C 56,71% H 6,19%

Säure vom Schm. 187.

Diese Säure wird aus der Säure $C_8H_8O_4$ dargestellt, indem man die alkoholische Lösung derselben 7 Stunden mit ganz frisch bereitetem Palladiumschwarz in Wasserstoffatm. schüttelt, dann den Alkohol abdestilliert und den Rückstand aus Acetonwassergemisch umkristallisiert. Feine rein weifse Nadeln vom Schm. 187.

4,700 mg Subst. gaben 10,640 mg CO_2 und 3,200 mg H_2O.

Für $C_8H_{12}O_3$:

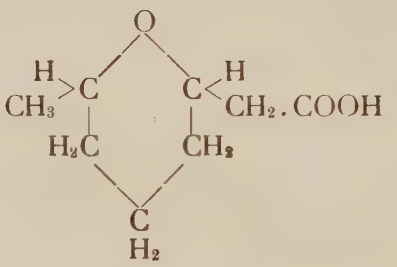
Ber.:	C 61,50%	H 7,75%
Gef.:	C 61,74%	H 7,62%

Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin und Wasser.

Die Säure bläut congo, löst sich leicht in Natronlauge und wird durch Mineralsäuren gefällt.

Die Säure bildet ferner ein Semicarbazon, kann also keinen Brükkensauerstoff enthalten, da das Molekül nur 3 Sauerstoffatome enthält.

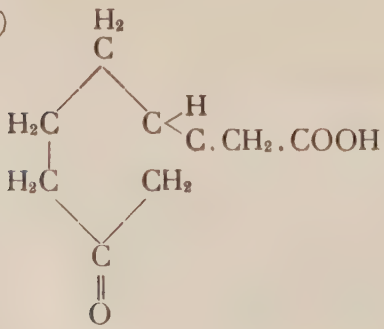
Da sie gegen Permanganat gesättigt ist, wäre ein Dehydropyranderivat ohnehin unmöglich; einem gesättigten Tetrahydropyran käme die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_3$ zu, also um 2 Wasserstoffe zu viel.



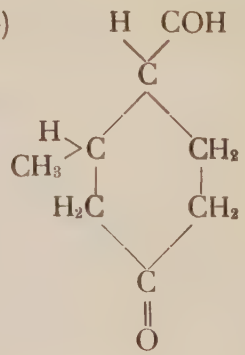
Ferner ergibt sich aus ihrem gesättigten Charakter die Unmöglichkeit einer offenen Kette. Nach der Formel kommen ihr 3 Doppel- oder Ringbindungen zu.

Die gröfste Wahrscheinlichkeit spricht für einen Cyclohexanring, indem entweder die Methyl- oder die Methylengruppe in den Kern tritt:

a)



b)



Eine Verbindung mit der Struktur a habe ich in der Literatur nicht gefunden; dagegen haben Skita und Braun[34]) durch Verseifen von Methyl-2-oxo-4-cyclohexancarbonsäureester die Säure b dargestellt und sie als eine gelbliche, bei ca. 200° sich zersetzende Substanz bezeichnet, doch scheint ein Irrtum nicht ausgeschlossen. Es ist nämlich nicht recht einzusehen, warum die Methyl-2-oxo-4-cyclohexancarbonsäure allein sich bei 200° zersetzen soll, ohne vorher zu schmelzen, wenn 7 von den 9 bekannten Carbonsäuren zwischen 95 und 126° schmelzen und eine einen Schmelzpunkt unter Null besitzt.

Durch Veresterung dieser Säure die Identität mit dem Ester von Skita zu prüfen, ist aus Materialmangel unmöglich, zumal der Ester [35]) eine bei 127—129°/15 mm siedende Flüssigkeit ist.

Der Hoffnung, durch weitere Reduktion, also durch Ersatz des Ketonsauerstoffes durch Wasserstoff auf bekannte Verbindungen zu kommen, steht entgegen, dafs einerseits eine Cyclohexanessigsäure bisher nicht bekannt ist, andererseits die bekannten Methylcyclohexancarbonsäuren Flüssigkeiten sind, wodurch der Identitätsbeweis bei unseren geringen Substanzmengen ausgeschlossen wäre. [36])

Wenn es auch gelingen würde, die Struktur dieses letzten Spaltstückes festzustellen, so käme ihm für den Konstitutionsbeweis des wichtigsten Körpers des blauen Sulfates bzw. Perchlorates doch keine grofse Bedeutung zu, denn durch die zahlreichen Operationen konnte das Molekül sehr grofse Umwandlungen erlitten haben und gerade über die besondere Stellung des Sauerstoffs in einer Anzahl obiger Körper könnte es gar keinen Aufschlufs bringen.

---

34) B. 42, 1627; B. 43, 1499; C. 1910 II, 17.

35) C. 1911 I, 522.

36) Äufserst erschwert wurden die Untersuchungen durch die durchwegs recht schlechten Ausbeuten und durch die langwierigen Darstellungs- und Reinigungsmethoden. Aus 100 g Dimethylpyron bekommt man im günstigsten Fall 0,5—1 g Säure vom Schmelzpunkt 187 und dabei beansprucht die Darstellung ca. 14 Tage, da verschiedene Operationen nur in kleinen Portionen ausgeführt werden können, um nicht durch lokale Überhitzung die Ausbeuten noch weiter zu verschlechtern!

Reduktionsversuche mit Pyron und anderen Pyronderivaten.

Wie schon erwähnt, tritt auch bei der Reduktion von Pyron[37]) mit Magnesiumstaub in Eisessig intensive Violettfärbung auf. Es konnten auch hier wie bei den entsprechenden Dimethylpyronderivaten Leukokörper, Farbstoff- und Dehydroverbindung nachgewiesen werden.

Wie vorauszusehen war, waren diese Verbindungen so unbeständig und bildeten sich in so schlechten Ausbeuten, dafs sich eine weitere Untersuchung, vor allem ein oxydativer Abbau, äufserst zeitraubend gestaltet hätte.

Auf jeden Fall ist durch die Violettfärbung bei der Reduktion des Pyrons erwiesen, dafs die Methylgruppen bei der Bildung der Dimethylpyronderivate keine Rolle spielen.

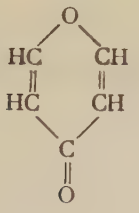
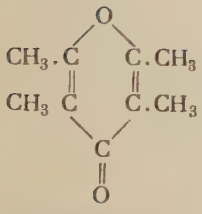
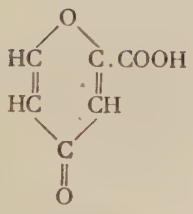
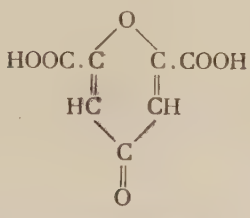
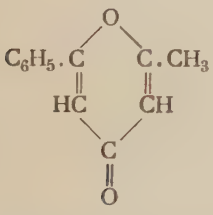
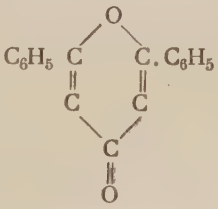
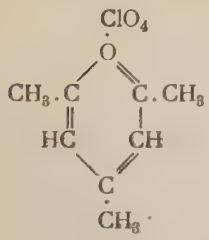
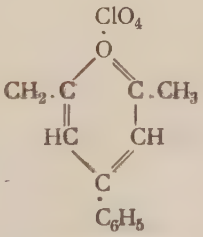
Nun könnte man der Meinung sein, es würden sich auch die anderen Pyronderivate reduzieren lassen, die an Stelle der Methylgruppen Carboxyl- oder Phenylgruppen haben; das ist aber keineswegs so, wie aus der beigegebenen Tabelle ersichtlich ist.

---

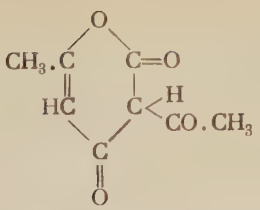
37) Das Pyron wurde durch Destillation von Chelidonsäure gewonnen. Diese wurde nach dem Verfahren von Claisen, B. 24, 111 (1891), bzw. nach der von R. Pummerer verbesserten Methode (s. Inaug.-Diss. München 1905 „Über Pyron") durch Kondensation von Aceton und Oxalester mit Natriumäthylat und nachherigem Kochen mit starker Salzsäure dargestellt.

Übersichtstabelle.

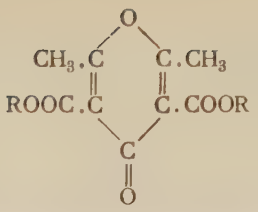
Reduktionsversuche mit anderen Pyronen und ihren Derivate.

	Färbung mit Magnesium in Eisessig:
 Pyron	blauviolett
 Tetramethylpyron	—
 Komansäure	—
 Chelidonsäure	—
 Methylphenylpyron	grünliche Färbung ohne charakteristische Absorptionsbande
 Diphenylpyron	grünliche Färbung ohne charakteristische Absorptionsbande
 Trimethyl- und	—
 Phenyldimethyl-pyrotoniumperchlorat	—

Färbung mit Magnesium in Eisessig

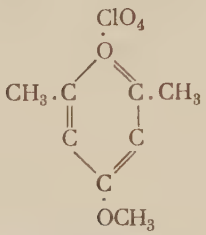


Dehydracetsäure

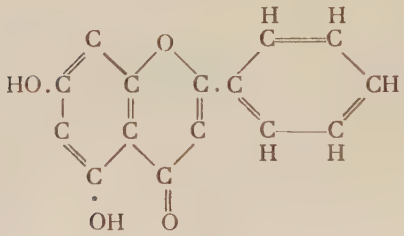


Dimethylpyrondicarbonsäure —

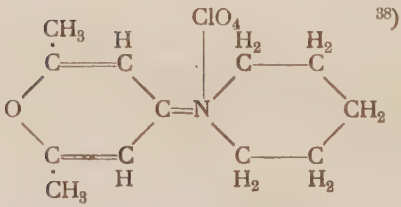
Sämtliche Lutidonderivate —



Methoxydimethylpyroxoniumperchlorat violett



Chrysin rot



Piperidinderivat des Dimethylpyrons[38] violett

38) Die Reduzierbarkeit der Piperidinsubstanz beruht darauf, dafs Piperidin bei der Reduktion abgespalten wird und der Pyronrest wie beim Dimethylpyron direkt zum violetten Farbstoff reduziert wird. Aus den Spectren geht unzweifelhaft hervor, dafs der violette Farbstoff der Piperidinsubstanz mit dem aus Dimethylpyron identisch ist.

Lebenslauf.

Ich wurde am 12. Juni 1886 zu Graz geboren als Sohn des Universitätsprofessors Max Gruber. Im gleichen Jahr übersiedelte die Familie nach Wien, wo ich die Volksschule besuchte. Die ersten vier Klassen des humanistischen Gymnasiums absolvierte ich in Kremsmünster. Von der fünften Klasse an besuchte ich das Realgymnasium zu München und bestand daselbst im Juli 1907 die Reifeprüfung. 1907/08 leistete ich das Einjährig-Freiwilligenjahr ab und widmete mich von da ab dem Studium der Chemie.

WS. 1910/11 wurde ich in der Abteilung des Herrn Professor Dr. Prandtl Saalassistent. SS. 1911 und WS. 1911/12 war ich in Würzburg als Vorlesungsassistent bei Geheimrat Dr. E. Buchner tätig. SS. 1912 begann ich in München bei Dr. W. Schlenk eine Doktorarbeit über „Zweiwertigen Stickstoff". Diese Arbeit wurde aber zurückgestellt, da ich bei Exzellenz Geheimrat von Baeyer Privatassistent wurde.

München, den 8. Mai 1914.

Wolfgang Gruber.